

应用技术

氧化锆涂层在激光防护中的应用研究

李雅娣¹, 吴平¹, 马喜梅¹, 陶顺衍²

(1. 中国航天科技集团公司第四研究院第41研究所固体火箭发动机燃烧、
热结构与内流场国防科技重点实验室, 陕西 西安 710025; 2. 上海硅酸盐所, 上海 200050)

[摘要] 研究金属和复合材料基材上的氧化锆涂层对激光的防护性能, 结合 ZrO_2 /金属复合涂层的高温隔热性能和激光重熔法特点进行激光辐照试验, 测试试件背壁温度, 并进行扫描电镜分析激光辐照后破坏处的微观结构, 试验结果表明: ZrO_2 涂层降低了烧蚀, 隔热效果明显, 为抗激光防护提供一种新的材料方法。

[关键词] 氧化锆涂层; 激光 防护

[中图分类号] TG174.442

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0071-04

Study on Application of Zirconia Coating in Laser Protection

LI Ya-di¹, WU Ping¹, MA Xi-mei¹, TAO Shun-yan²

(1. The 41st Institute of the Fourth Academy of CASC National Key Laboratory of Combustion Flow and Thermostructure, Xi'an 710025, China; 2. Shanghai Silicate Institute, Shanghai 200050, China)

[Abstract] The laser protection property of zirconia coating on metal and composite base materials was studied, the high temperature and heat insulating property of zirconia/metal composite coating and laser cladding characteristic were combined, which is applied in laser irradiation test, the rear surface temperature of test pieces was measured, and the micromechanism of breakage after laser irradiation was also analyzed by the SEM tests. The tests results show that zirconia coating reduces ablation and its heat-insulating effect is apparent, which provides a new material method for laser protection.

[Key words] Zirconia coating; Laser; Protection

0 引言

国外激光武器的迅速发展迫切需要提高弹道导弹抗激光打击能力, 多相材料成为抗激光材料研究的新趋向, 包括陶瓷/金属、陶瓷/高分子材料、金属/高分子, 甚至三类材料的结合, 其中热障陶瓷涂层有较高的高温隔热、耐磨和抗氧化等性能, 已在航空、航天发动机领域得到了较广泛的应用, ZrO_2 热障涂层系统一般是由 6% ~ 8% Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 陶瓷表层和 $MCrAlY$ ($M = Ni, Co, NiCo$) 的金属结合底层构成^[1], 制备工艺有等离子喷涂, 包括低压等离子喷涂和真空等离子喷涂, 20 世纪 90 年代以来, 等离子喷涂工艺和设备已趋于成熟^[2], 但等离子喷涂工艺会有高气孔率缺点, 目前快速发展的激光重熔法可降低等离子喷涂涂层高气孔率^[3], 激光熔覆是利用高能激光束熔化涂层材料和一薄层基体, 形成一无气孔、无裂纹, 并能和基体形成

良好冶金结合的表面涂层, 它已成为现代表面技术体系中极具发展前途的新技术之一, 其组织均匀致密, 表面粗糙度降低, 提高涂层的结合强度, 本文基于 ZrO_2 /金属复合涂层的高温隔热和激光重熔法特点, 研究 ZrO_2 涂层在激光防护应用的可行性, 为抗激光防护提供一种新的材料方法。

1 激光烧蚀试验

1.1 金属基材涂层试验

试验条件: 基材为 4mm 厚 30CrMnSiA 钢板。共制作了 0.1、0.25、0.4、0.5mm 四种厚度规格的氧化锆涂层试件。试件尺寸为 25mm × 25mm。激光器为 5kW 连续 CO_2 激光器, 光斑直径 10mm。

图 1 为 4 种不同厚度氧化锆涂层试件和铝箔/氧化锆涂层试件辐照中心背壁温度。第 1 组到达试件的激光功率为 1164 ~ 1236W, 光斑直径 10mm, 出光时间 1s, 激光功率密度为 1528.7 W/cm²; 第 2 组到达试件的激光功率为 1494 ~ 1586W, 光斑直径 10mm, 出光时间 3s, 激光功率密度为 1961.8 W/cm²。

比较第 1 组试件受激光辐照 1s 后的温度曲线, 可以看出, 氧化锆涂层厚度对其隔热效果是有一定影响的, 较厚的涂层隔

[收稿日期] 2008-02-28

[基金项目] 总装基金课题(51411020503HT4101)

[作者简介] 李雅娣(1971-), 女, 黑龙江嫩江人, 高工, 硕士, 研究方向为激光烧蚀研究。

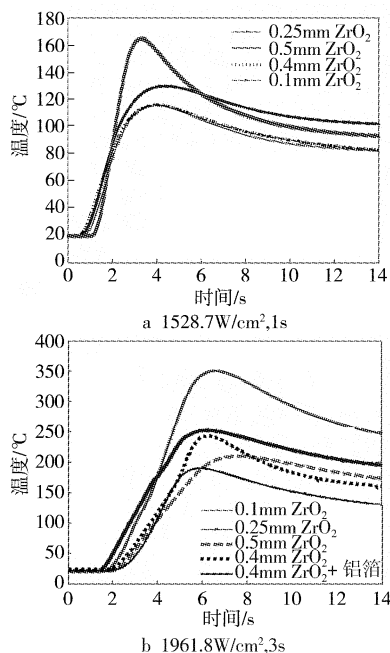


图1 金属基材氧化锆涂层试件背壁温度曲线

Figure 1 The rear surface temperature of metal base zirconia coating samples
热效果较好,但随厚度增加,差距缩小。比较第2组试件的温度曲线,由于激光功率增大和辐照时间的增长,涂层厚度的差异引起隔热效果的变化较明显。由于有铝箔作为反射层,表面加铝箔的试件的温度曲线相对低很多,说明表面反射层起到明显作用。

试件试验前后的形貌图见图2,激光辐照作用只在涂层表

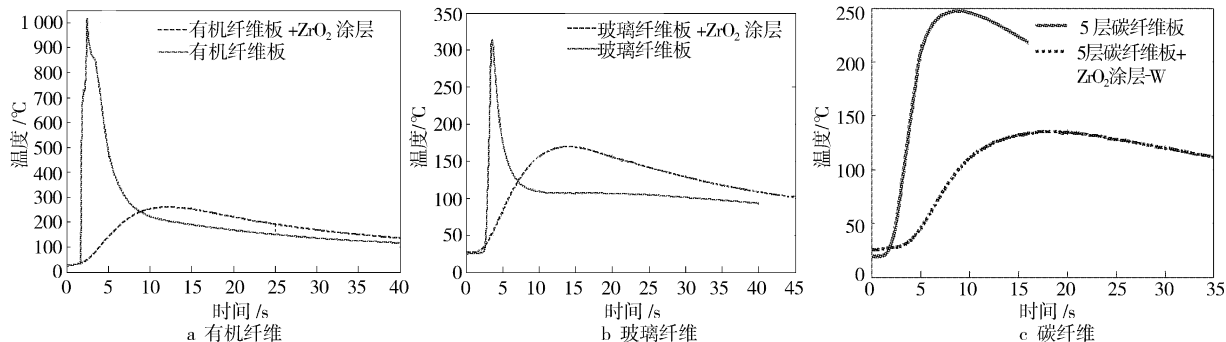


图3 有无氧化锆涂层纤维基材试件背壁温度对比

Figure 3 The contrast of rear surface temperature of fiber base sample with and without zirconia coating

从图3的背壁温度曲线可看出,玻璃纤维和有机纤维基材在定量激光照射结束后均立刻烧穿,而有涂层试件均没有烧穿,抗烧蚀能力显著提高,涂层隔热效果显著;从碳纤维基材试件背壁温度曲线看出,钨-氧化锆复合涂层具有更好的隔热效果,有无涂层试件温度相差115℃。涂层是以潜热和辐射形式消耗和散发外来热量,实现非烧蚀低热传导防护,并且,涂层对激光有一定反射作用,只有吸收的激光能量才会对基材产生热影响。氧化锆涂层反射率测试结果见图4。

用有效烧蚀热来评定抗烧蚀性能。激光辐照下材料表面层将因各种机制引起质量迁移、消蚀或散失,单位体积材料气化所需要的能量为 q_v ,如果材料没有熔点、气化点等, q_v 可定义为维持材料固体形态所需的结合能。 $Q^* = (q_v/\rho)$ 为材料的有效烧

面留下的痕迹,并没有使试件基材的结构发生变化。

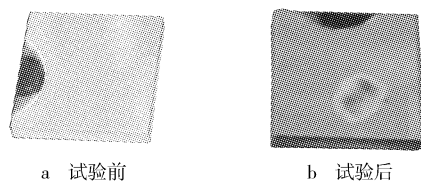


图2 0.5mm厚氧化锆涂层试件试验前后形貌

Figure 2 Surface photograph of the 0.5mm zirconia coating sample before and after experiment

1.2 复合材料基材涂层试验

在碳纤维、玻璃纤维和有机纤维复合材料板材表面喷涂氧化锆和氧化锆-钨复合涂层。涂层为多层涂层,表层为氧化锆和钨涂层,底层为与复合材料基材结合的过渡层。采用等离子喷涂工艺,控制喷涂温度,评定涂层在抗激光表层应用的可行性。试验激光参数、试件基材材料和氧化锆涂层厚度见表1。

激光辐照后,有机纤维、玻璃纤维和碳纤维基材上有氧化锆涂层试件与无涂层试件背壁温度对比见图3a、图3b、图3c。

表1 试验条件

Table 1 Test condition

试件编号	涂层厚度/mm	试件厚度/mm	激光功率密度/(W·cm ⁻²)	时间/s	基材材料
W-ZrO ₂ -P2	0.4	2.6	3000	3	5层碳纤维板
ZrO ₂ -P3	0.3	4.3			玻璃纤维板
ZrO ₂ -P5	0.4	2.4	2000	3	有机纤维板

蚀热。高的有效烧蚀热有利于材料的抗激光性能。表2为评定烧蚀性能的质量损失和烧蚀热的试验结果。

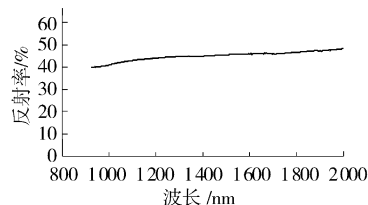


图4 氧化锆的反射率与波长的关系曲线

Figure 4 The reflectance of zirconia coating with wavelength

从表2中看出,涂层提高了基材的抗烧蚀性能,钨涂层优于氧化锆涂层,而钨+氧化锆涂层效果更好,这从图5的烧蚀形貌中也可看出。

表 2 质量损失和烧蚀热
Table 2 Mass lose and ablation heat

功率密度/ 时间 (W·cm ⁻²) /s	试件类型	质量损失 /(g·cm ⁻²)	烧蚀热 /(kJ·g ⁻¹)
3 000 3	原型	0.268 8	33.48
	碳纤维板 氧化锆涂层	0.219 3	42.88
	钨涂层	0.178 3	50.57
	钨 + 氧化锆涂层	0.103 4	87.19
	玻璃纤维板 原型	0.458 6	19.67
2 000 3	氧化锆涂层	0.172 0	52.44
	有机纤维板 原型	0.219 1	27.91
	氧化锆涂层	0.157 5	38.83

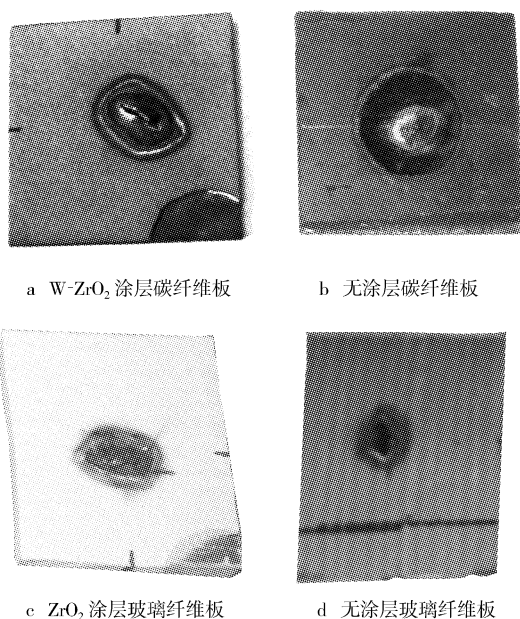


图 5 碳纤维板和玻璃纤维板激光辐照后形貌
Figure 5 Surface photograph of carbon fiber and fiberglass shell after laser irradiation

2 扫描电镜测试分析

2.1 氧化锆涂层

图 6a 为氧化锆涂层受激光辐照后破坏处不同区域的 10 倍放大形貌。由图可以看出,烧蚀坑区域的氧化锆涂层已被熔解,说明氧化锆表面在激光辐照过程中,最高温度已超过氧化锆的熔融温度。

常规的氧化锆粉体,存在 3 种晶型:高温立方相、中温四方相和低温的单斜相。加入足量稳定剂 (Y_2O_3) 的 ZrO_2 为完全四方相,稳定剂改变相变温度的机理是提高了四方 ZrO_2 向单斜转化的化学势,从而提高四方 ZrO_2 的稳定性,从图 6b 中可以看出,等离子喷涂后的涂层中,没有了单斜相;图 6c 中的影响区界面可以看出:由于激光辐照,中心部分发生熔融气化,影响区边缘部分的氧化锆粉体受影响重新生长,形成表面质量较平整的涂层,氧化锆颗粒发育良好,具有明显的晶界,晶界连接较紧密,

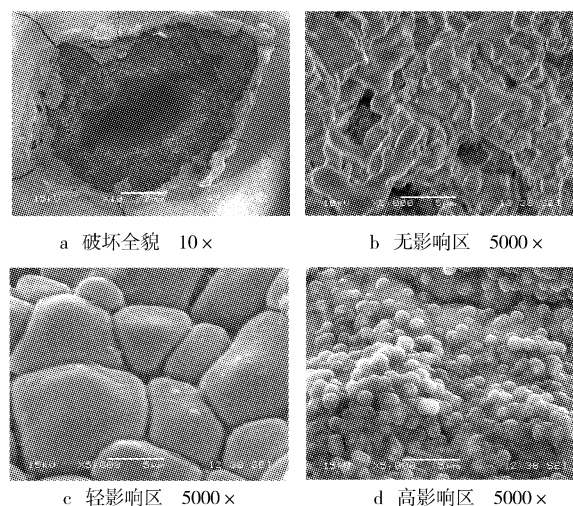


图 6 氧化锆涂层激光辐照各个区域 SEM 显微结构
Figure 6 SEM micrograph of different laser irradiation region of zirconia coating

四方晶 ZrO_2 在激光加热中转变为理想的单一等轴立方晶型,且在冷却中不会转变为其他晶型,不会发生体积收缩;图 6d 为高影响区氧化锆涂层的表面形貌,可以大致分为完全熔融和未完全熔融两部分。未熔融的部分,颗粒近似球形,颗粒间具有明显的晶界,多个颗粒堆积在一起;熔融部分的表面光滑,颗粒已经失去了明显的棱角,互相连接,没有明显的晶界,涂层中大小不一的气孔,反映了颗粒的融化和堆积状况。

2.2 钨-氧化锆涂层

图 7a 为钨-氧化锆涂层破坏处烧蚀形貌,从图中可以看出烧蚀坑区域较小成狭长状,烧蚀坑区域的温度应该超过钨的熔点,由于钨和氧化锆都具有高熔点,所以双层涂层与单层涂层比较,烧蚀坑的面积较小。

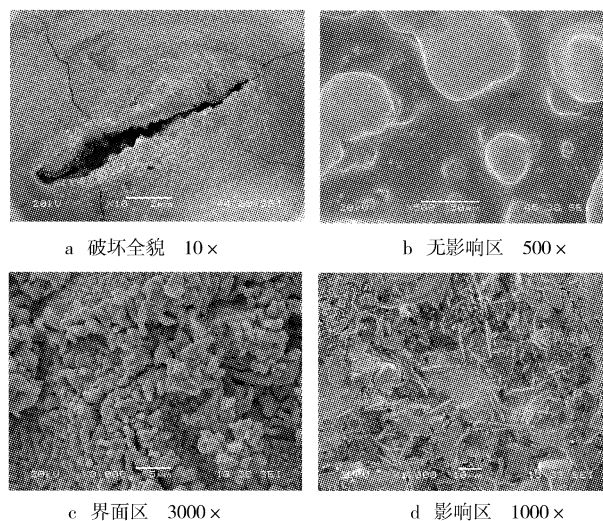


图 7 钨-氧化锆涂层激光辐照各区域 SEM 显微形貌
Figure 7 SEM micrograph of different laser irradiation region of tungsten-zirconia coating

比较钨-氧化锆涂层烧蚀各区域显微形貌,在界面处还保持着钨的晶体结构,晶粒呈现柱状,排列较紧凑;在影响区出现了 2 种再结晶结构:紫钨晶体和纯钨晶体,紫钨是由大量杂乱排列的

细针状晶体组成,具有独特的针状晶形,其间存在较大的间隙;纯钨呈现多边形,晶界清晰连接紧凑,因此,可以判断在影响区表面温度已经达到钨的再结晶温度 1 600K,甚至温度更高。

3 结 论

1) 在功率密度小于 $2\text{kW}/\text{cm}^2$ 的激光作用下,金属基材氧化锆涂层试件只在涂层表面有作用痕迹,涂层下的基材没有发生结构破坏。

2) 氧化锆涂层具有一定隔热效果,厚度越大,隔热效果越好;随厚度增加,隔热效果增加的幅度减小;随激光功率增加,隔热效果增加的幅度增大。

3) 涂层提高结构的抗激光性能,有涂层试件背壁温度低于无涂层试件,而且抗烧蚀性能明显提高。

(上接第 40 页)

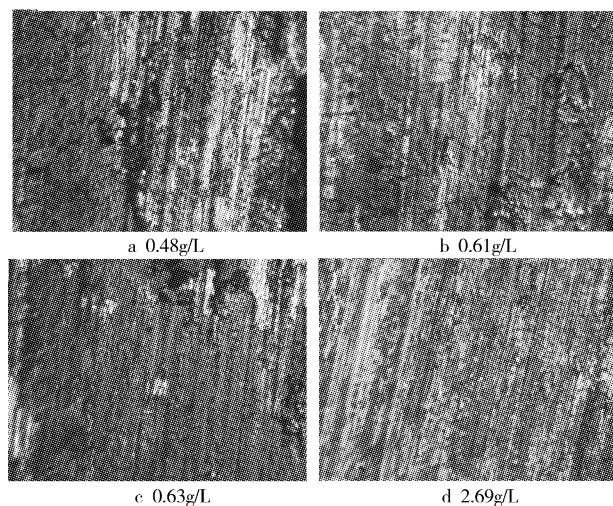


图 7 不同纳米含量的磷化膜磨痕光学电镜照片 $400\times$

Figure 7 The optical electron microscope photographs of wear track on phosphatecoating containing different nano particle quantity $400\times$

3 结 论

1) 在一定范围内,磷化液中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入量增大,磷化膜中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合量提高、硬度增大。当磷化液中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量为 $10\text{g}/\text{L}$ 时,磷化膜中纳米 Al_2O_3 复合量和硬度最大,但其分散性会变差,出现团聚现象。

2) 随着磷化膜中纳米量的增大,膜表面变得平整光滑,粗糙度降低。

3) 膜的磨损实验表明,当膜中纳米 Al_2O_3 复合量增大时,其摩擦因数减小,减摩性增强。磷化膜表面的磨损机制在纳米 Al_2O_3 复合量较低时为粘着,犁削和局部剥落,含量较大时 ($10\text{g}/\text{L}$),磨损主要是犁削和粘着磨损。

[参 考 文 献]

[1] 黄丽,孙正滨,张金生. 复合材料领域中的纳米技术进展[J]. 复合

4) 在氧化锆涂层上再附着 1 层反射性能较好的材料或高熔点金属材料形成复合涂层,可取得更好的防护效果,并改善表面粗糙的影响。

5) 激光作用下,表面快速熔化和凝固能产生均匀、细化显微结构和完全致密的热障涂层,在基材上可获得紧密堆积的柱状晶结构氧化锆涂层。

[参 考 文 献]

- [1] 华六五. 大气等离子喷涂纳米 ZrO_2 涂层工艺与性能研究[J]. 固体火箭技术,2007,30(2):155-158
- [2] 张红松. 等离子喷涂 ZrO_2 涂层的火焰喷烧和水淬热冲击[J]. 表面技术,2006,35(4):30-33
- [3] 张红松. 激光熔敷氧化锆热障涂层微观结构研究[J]. 航空材料学报,2003,23(3):1-4
- [4] 材料学报,2001,18(3):1-4
- [5] 赵璐璐,金红,金彦,等. 镍磷纳米 SiO_2 化学复合镀层耐腐蚀特性研究[J]. 辽宁师范大学学报,2004,27(3):288-291
- [6] 徐龙堂,徐滨士,周美玲,等. 含纳米粉镀液的电刷镀复合镀层试验研究[J]. 中国表面工程,1999,12(3):7-11
- [7] 冯文洁,唐海红,赵志英,等. 浅谈纳米氧化铝的研制及应用[J]. 山西冶金,2004,95(3):49-51
- [8] 陈小华,张刚,陈传盛,等. 镍磷化学复合镀碳纳米管的摩擦磨损性能研究[J]. 无机材料学报,2003,18(6):1320-1324
- [9] 张玉峰,李敏睿. 高强度常温复合发蓝膜层结构及耐磨性研究[J]. 表面技术,2003,32(3):31-33
- [10] 李相国. 复合磷化膜的耐磨性[J]. 机械工程师,2005,37(2):76-77
- [11] 雷霆,李淑英. 纳米三氧化二铝增强磷化膜耐磨性的研究[J]. 材料保护,2006,16(5):16-20
- [12] 王章忠. 钢铁材料表面锰磷化膜的耐磨性研究[J]. 新技术新工艺,2002,14(7):42-44
- [13] 刘治国,李金生,王锡义. 锰系耐磨磷化工艺改进[J]. 电镀与精饰,2007,29(3):37-39
- [14] 李金钢. 耐磨复合磷化液的研究[J]. 沈阳工程学院学报(自然科学版),2005,1(4):79-81
- [15] 吴德枫,迟长志,时海芳. 耐磨复合磷化工艺研究[J]. 辽宁工程技术大学学报,2005,24(增刊):233-235
- [16] John Donofrio. Zinc phosphating [J]. Metal Finishing, 2000,98(6):57-73
- [17] Andrzej Kozowski, Witold Czechowski. Wear resistance of manganese phosphate coatings [J]. Electrodeposition and Surface Treatment, 1975,3(1):55-63
- [18] 周谟银,方肖露. 金属磷化技术[M]. 北京:中国标准出版社,1999. 1-2
- [19] 尹健,朱建培. 注塑模电刷镀纳米复合涂层的耐磨性研究[J]. 电加工与模具,2002,37(3):25-27
- [20] 王家安,赵振铎,王丽君. 中温锌系磷化膜及皂化膜的组织结构研究[J]. 材料保护,2007,40(1):8-9
- [21] 高玉周,李崇,张会臣,等. 压缩机动涡旋表面磷化膜层的磨损性能[J]. 大连海事大学学报,2006,32(2):127-129
- [22] 钟彬,苟伟,李国卿,等. 氮气含量对 CrN_x 薄膜相结构及摩擦磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报,2007,28(3):134-137